

천연 고무 및 액상 이소프렌 고무의 에폭시화 연구 현황 및 타이어 트레드 컴파운드 적용 전망



류경찬

부산대학교
화학공학·고분자공학과



김원호

부산대학교
화학공학·고분자공학과

1. 서론

타이어는 기본적으로 차량의 하중을 지탱하면서 엔진의 동력을 지면에 전달해야 하고, 차체에 전달되는 충격을 흡수하며, 차량의 조향 및 제동 성능에 영향을 미치기 때문에 차량 탑승자의 안전에 직접적으로 영향을 미치는 차량의 중요한 부품 중 하나이다.

최근, 전 세계적인 환경 규제의 강화와 전기차 및 자율주행 기술의 발달로 인해 타이어의 연비성능(회전저항), 내마모성능의 개선이 과거보다 더 중요해졌다.¹ 특히 상용차의 구매량이 일반 승용차에 비해 매년 증가하고 있는 추세이기 때문에 상용차용 타이어의 성능 개선에 대한 관심이 높아지고 있다.²

상용차용 타이어는 큰 하중, 장시간 운행, 험로에서의 주행조건을 견뎌야 하기 때문에 일반 승용차용 타이어에 비해 타이어의 내구성이 매우 중요하다. 따라서 기계적 강도가 우수한 natural rubber(NR)를 원료 고무로 사용해왔다. 그에 따라 타이어에 사용되는 보강제는 NR과 상용성이 우수한 카본블랙(CB)을 사용해왔다. 하지만 최근 타이어의 연비성능의 개선이 계속해서 요구되자 연비성능 개선에 효과적인 실리카로 카본블랙 일부를 대체하여 보강제로 사용하려는 연구가 이뤄지고

있다.^{3,4}

실리카를 보강제로 고무 컴파운드에 적용할 때, 실란 커플링제를 함께 사용하면 실리카 표면의 친수성을 부분적으로 소수화시켜 고무 매트릭스 내에서 불리한 실리카 분산 문제를 해결할 수 있고, 고무 사슬과 화학적 결합이 가능해 카본블랙보다 우수한 연비성을 나타낸다. 하지만 실리카를 실란 커플링제와 함께 사용하더라도 카본블랙보다 불리한 내마모성을 나타내며, 특히 NR의 경우 단백질과 인지질의 영향으로 인해 실리카의 실란화 반응과 고무와의 커플링 반응이 저해받는 문제점이 있다.^{5,6}

2. 천연고무의 에폭시화 (Epoxidation)

NR에 실리카 친화형 관능기인 에폭시그룹을 도입하면 불리한 실리카 분산의 개선과 실리카의 하이드록실기와 에폭시기 사이의 화학적 결합을 통해 불리한 커플링 반응 문제를 해결할 수 있다. 이러한 NR의 에폭시화는 일반적으로 Gelling, Perera, Ng 등에 의해 보고된 NR 라텍스 상태에서 formic acid와 hydrogen peroxide를 투입하여 epoxidized natural rubber(ENR)를 제조한다.⁷⁻⁹ ENR의 제조방법은 Figure 1에 나타내었다.

3. 액상 이소프렌 고무 중합 및 에폭시화

최근 자율주행기술의 등장으로 화물트럭과 같은 상용차의 경우 24시간 운행이 가능해졌다. 그에 따라 상용차용 타이어에 가공조제로 첨가한 오일이 마이그레이션 되는 문제를 해결하는 것이 보다 중요해졌다.¹⁰⁻¹¹ 이러한 오일의

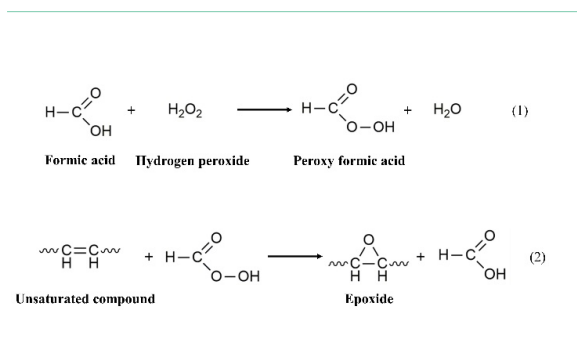


Figure 1. *In situ* epoxidation with formic acid and hydrogen peroxide

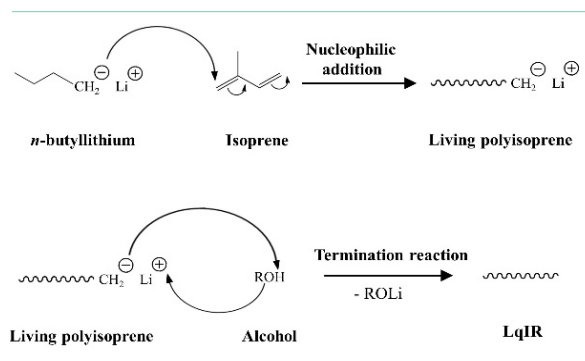


Figure 2. Polymerization of LqIR

마이그레이션 문제를 해결하기 위해 새로운 가공조제인 저분자량의 liquid rubber에 대한 관심이 증가하고 있다.¹²⁻¹⁵

Liquid isoprene rubber(LqIR)는 질소로 치환된 반응기를 이용하여 50 °C 조건에서 음이온 중합으로 합성하였다. 용매는 cyclohexane을 사용하였고, 개시제로 n-butyl lithium을 사용하였으며, 반응속도를 높이기 위해 tetrahydrofuran을 개시제 대비 0.25 molar ratio 로 투입하였다. 이후 isoprene 모노머를 질소 압력을 이용해 반응기에 투입하여 반응을 진행하였다. LqIR의 중합은 5시간 동안 반응시킨 후 n-octyl alcohol(개시제 대비 1.2 molar ratio 이상)을 이용하여 반응을 종결시켰다. LqIR의 중합 방법은 Figure 2에 나타내었다.

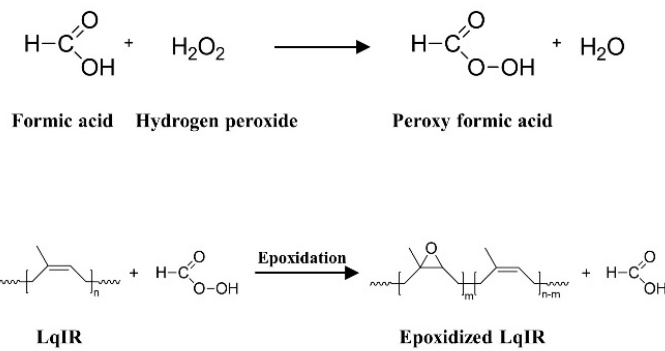


Figure 3. Epoxidation of LqIR

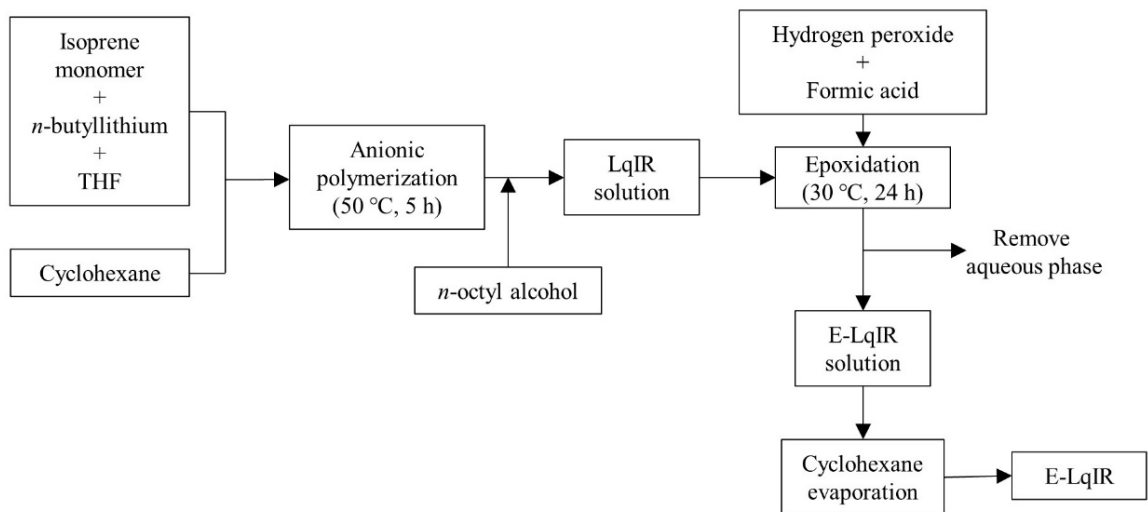


Figure 4. Schematic flow chart of the E-LqIR synthesis process

반응이 종결된 LqIR solution을 반응기에서 추출하여 3구 플라스크에 넣고 추가로 water phase의 hydrogen peroxide와 formic acid를 투입하였다. Cyclohexane phase와 water phase에 의해 heterogeneous한 용액을 30 °C 조건에서 고속교반기를 이용해 1000 rpm 속도로 교반하여 계면에서 24 h 동안 에폭시화 반응을 진행하였다. 이후 부가적인 반응을 없애기 위해 water phase를 제거한 뒤, vacuum evaporate를 통해 cyclohexane을 증발시켜 epoxidized liquid isoprene rubber(E-LqIR)를 수득하였다. LqIR의 에폭시화 반응은 Figure 3에 나타내었고, E-LqIR의 전체적인 제조 방법은 Figure 4에 나타내었다.

4. 에폭시화 천연고무/실리카 컴파운드 연구 현황

상용화된 ENR제품으로는 epoxide contents가 각각 25 mol%, 50 mol% 인 ENR-25, ENR-50 제품이 있다.¹⁶ ENR을 원료고무로 사용 시, 실란 커플링제 없이도 에폭시화에 의해 높은 filler-rubber interaction을 나타낸다고 보고된 바 있다.^{17,18} 또한 NR 일부를 ENR로 대체하여 blend 하였을 때, 에폭시기의 함량이 증가함에 따라 filler-rubber interaction이 증가한다는 연구결과들이 보고되었다.^{19,20} 하지만 앞선 연구에서는 filler-rubber interaction을 strain-stress curve에서의 modulus 또는 bound rubber 측정을 통한 상대적인 비교로만 판단하였으며, silica filled ENR 컴파운드의 복잡한 가교구조에 대해 정량적으로 분석한 연구결과는 없었다.

Ryu et al. 은 가교구조 분석기술을 이용해 ENR-25, ENR-50을 원료고무로 사용하였을 때, 실란 커플링제 유무에 따른 filler-rubber interaction을 정량적으로 분석하였고, 또한 컴파운드 물성을 분석하였다.²¹ 평가 결과, silica-ENR interaction by epoxide group이 실란 커플링제인 bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]-tetrasulfide(TESPT)에 의한 silica-TESPT-rubber interaction 보다 높게 나타나 NR의 epoxidation이 TESPT 처방보다 높은 filler-rubber interaction을 나타낼 수 있음을 정량적으로 확인하였다. 따라서 NR의 epoxidation이 silica filled NR 컴파운드의 불리한 실란화 반응 및 커플링 반응 문제를 해결할 수 있으며, epoxide contents가 증가함에 따라 filler-rubber interaction 향상으로 인해 내마모성능이 개선됨을 확인하였다. Figure 5에 silica filled ENR 컴파운드에서 나타날 수 있는 가교구조에 대해 나타내었고, Table 1에 가교 구조 분석결과를 나타내었다.

또한 Ryu의 후속 연구에서는 상용차 타이어 트레드 컴파운드에 사용되는

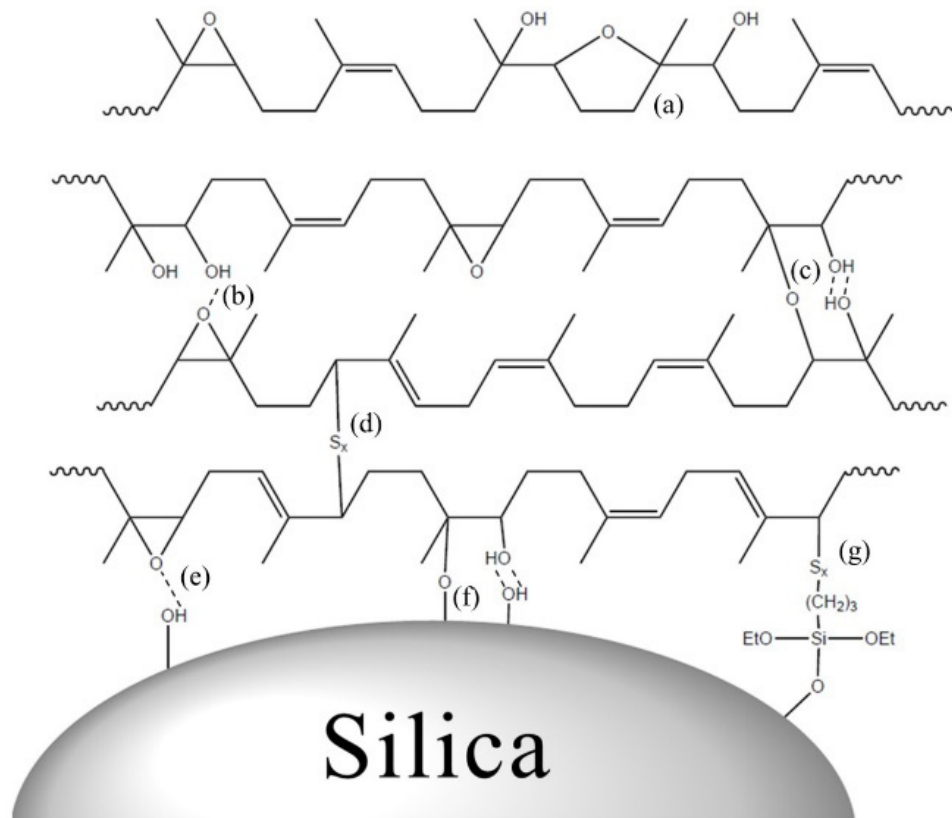


Figure 5. Proposed interaction mechanism of silica filled ENR vulcanizates:

- (a) ring opening of adjacent epoxide groups to yield five membered cyclic ether;
- (b) epoxide group ring opening and hydrogen bonding between epoxide group and hydroxyl group;
- (c) self-crosslink of ENR via ring-opened epoxide groups;
- (d) chemical crosslink by sulfur;
- (e) hydrogen bonding between silica and ENR;
- (f) direct silica-epoxide coupling;
- (g) silica-TESPT-rubber interaction.

카본블랙과 실리카가 binary filler system으로 적용된 NR/BR blend 컴파운드를 reference 로 두고, 원료 고무를 NR이 아닌 ENR-25, ENR-50으로 대체하였을 때 실리카 비율에 따른 컴파운드 물성을 비교하였다.¹⁹ 평가 결과, NR/BR blend 컴파운드는 실리카 비율이 증가함에 따라 카본블랙 비율이 감소하기 때문에 낮은 CB-rubber interaction으로 인한 불리한 내마모성능과 가교밀도의 감소가 나타났다. 반면 ENR/BR blend 컴파운드는 실리카 비율 증가에 따라 silica-ENR interaction 향상으로 인해 내마모성능이 개선되고 가교밀도가 향상됨을 확인하였다.

Table 2. Vulcanizate structure analysis of silica filled NR compounds with varying epoxide contents of E-LqIRs

	Without TESPT			With 8 wt% TESPT		
	NR	ENR-25	ENR-50	NR	ENR-25	ENR-50
Total crosslink density (Chemical crosslink + Filler-rubber interaction)	2.85	9.65	15.41	10.85	14.13	16.89
Chemical crosslink density	1.41	4.44	8.64	6.04	6.67	8.72
Filler-rubber interaction:						
Silica-NR interaction (by occluded rubber)	1.44	-	-	-	-	-
Silica-TESPT-NR interaction	-	-	-	4.82	-	-
Silica-ENR interaction by epoxide group	-	5.20	6.77	-	5.20	6.77
Silica-TESPT-ENR interaction	-	-	-	-	2.26	1.40

따라서 카본블랙 없이 실리카만 처방된 ENR-50/BR blend 컴파운드가 가장 우수한 내마모성능을 나타내었다. 또한, epoxide contents가 증가할수록 고무의 T_g 증가로 인해 wet grip 성능은 개선되지만 연비성능에서는 불리하게 나타났다. 따라서 ENR-50 컴파운드는 NR 컴파운드 보다 불리한 연비성능을 나타내었다. 반면, 실리카 비율 증가에 따라서는 모든 컴파운드에서 연비성능의 개선이 나타났다. 결과적으로 실리카만 처방된 ENR-25/BR blend 컴파운드가 binary filler가 처방된 NR/BR blend 컴파운드와 비슷한 수준의 연비성능을 나타내면서 보다 우수한 내마모성능과 wet grip 성능을 나타냄을 확인하였다. Figure 6에 실리카 비율에 따른 내마모성능과 연비성능의 변화에 대해 나타내었다.

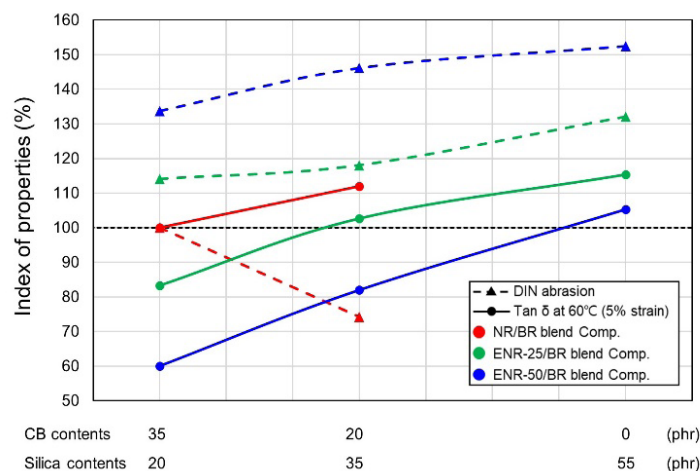


Figure 6. Wear resistance and fuel efficiency of NR, ENR-25, ENR-50 compounds according to silica ratio

5. 에폭시화 액상 이소프렌 고무의 가공조제 처방 연구 현황

Ryu et al. 은 음이온 중합을 이용해 저분자량의 LqIR을 중합하였고, epoxidation 반응을 이용해 epoxidized liquid isoprene rubber(E-LqIR) 를 제조하였다. 제조한 E-LqIR은 silica filled NR 컴파운드의 가공조제로 처방하여 TDAE oil 처방 컴파운드와 물성을 비교하였다. 또한 가교구조 분석기술을 이용해 E-LqIR의 epoxide contents 및 분자량이 silica filled NR 컴파운드의 가교구조에 어떠한 영향을 미치는지 정량적으로 분석하였고, extraction 저항성을 평가해 마이그레이션 문제를 개선할 수 있는지에 대해 평가하였다.²⁰⁻²¹ Figure 7에 silica filled NR 컴파운드 가교구조에서 E-LqIR이 존재할 수 있는 형태에 대해 나타내었다.

동일한 LqIR solution(M_n : 3800 g/mol)에 hydrogen peroxide와 formic acid의 투입 비율을 각각 달리하여 다른 epoxide contents를 가지는 E-LqIR을 제조하였다. 제조한 E-LqIR을 가공조제로 컴파운드에 TDAE oil 10phr을 전부 대체하여 적용한 결과, E-LqIR 처방 컴파운드는 E-LqIR이 실리카 표면을 covering함에 따라 TDAE oil 컴파운드 보다 우수한 실리카 분산, 가공성, extraction 저항성이 나타났다. 특히 epoxide contents가 증가함에 따라 보다 개선된 실리카 분산, 가공성, extraction 저항성이 나타남을 확인하였다. 가교구조 분석 결과에서는 epoxide contents 증가에 따라 chemical crosslink density가 증가됨을 확인하였지만, E-LqIR의 이중결합이 감소하기 때문에 sulfur에 의한 NR과의 coupling 감소로 낮은 filler-rubber interaction을 나타내었다. 즉, E-LqIR의 epoxide contents 증가는 coupling agent 보다 covering agent로서의 역할이 증가됨을 확인하였다. 가교구조 분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 또한 동적 점탄 특성 평가 결과, epoxide contents가 증가할수록 E-LqIR의 높은 T_g 로 인해 wet grip성능의 개선은 나타나지만 연비성능은 불리하게 나타남을 확인하였다. 결과적으로 E-LqIR의 높은 epoxide contents는 extraction 저항성과 wet grip 개선에는 효과적이지만, 내마모성능과 연비성능 개선에는 낮은 epoxide contents가 보다 유리함을 확인하였다. Figure 8에 E-LqIR의 epoxide contents에 따른 타이어 물성의 성능 변화를 나타내었다.

Table 2. Vulcanizate structure analysis of silica filled NR compounds with varying epoxide contents of E-LqIRs

Unit: 10 ⁻⁵ mol/g	TDAE oil	E-LqIRs		
		6 mol%	22 mol%	34 mol%
Total crosslink density	9.66	9.08	9.01	8.99
Chemical crosslink density	7.26	6.25	6.43	6.54
Filler- rubber interaction	2.40	2.83	2.58	2.45

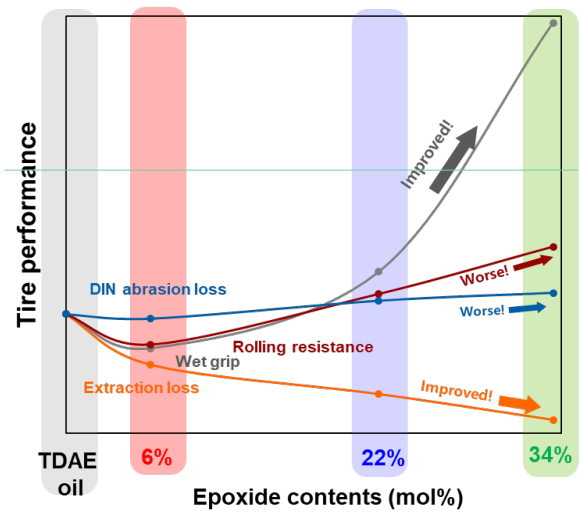


Figure 8. Trend of compound properties by epoxide contents of E-LqIRs

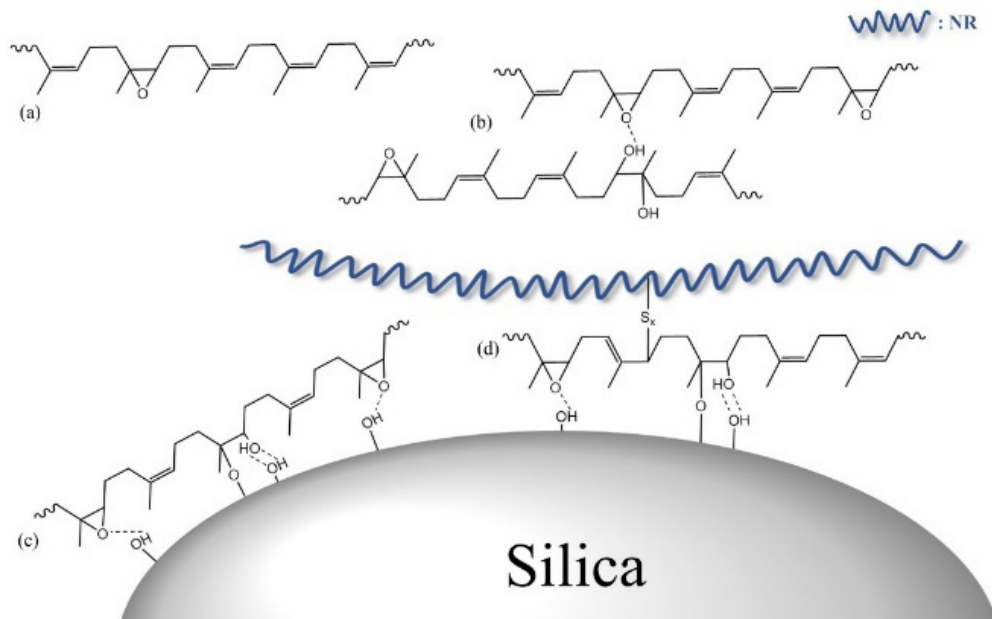


Figure 7. Proposed interaction of silica filled NR vulcanizates with E-LqIRs:

- (a) E-LqIRs without interaction with silica and rubber,
- (b) hydrogen bonding of E-LqIRs via ring-opened epoxide groups,
- (c) E-LqIR as a silica covering agent,
- (d) E-LqIR as a coupling agent owing to sulfur crosslink.

Ryu의 후속 연구에서는 LqIR 중합 시 개시제와 모노머의 비율을 조절해 다른 분자량의 LqIR을 합성하였고, epoxide contents를 비슷하게 조절하여 E-LqIR(epoxide contents: 12.5 ~ 13.4 mol%)을 제조하였다. 제조한 E-LqIR을 가공조제로 컴파운드에 적용한 결과, 앞선 평가와 마찬가지로 E-LqIR은 TDAE oil 컴파운드보다 개선된 실리카 분산을 나타내었다. 하지만 E-LqIR의 분자량 증가에 따라서는 실리카 분산이 다소 불리해짐에 따라 가공조제로써의 역할은 감소하는 것을 확인하였다. 하지만 extraction 저항성은 분자량이 증가함에 따라 크게 개선되는 것을 확인하였다. 가교구조 분석 결과에서는 E-LqIR의 분자량이 증가할수록 E-LqIR의 entanglement 효과와 실리카 표면의 covering으로 인해 chemical crosslink density가 증가되어 나타났고, sulfur에 의한 NR과의 coupling이 증가함에 따라 증가된 filler-rubber interaction을 나타냈다. 따라서 E-LqIR의 분자량 향상은 증가된 filler-rubber interaction으로 인해 우수한 내마모성능을 나타냈다. 가교구조 분석 결과는 Table 3에 나타내었다. 연비성능에서는 E-LqIR 컴파운드가 TDAE oil 컴파운드 대비 낮은 chemical crosslink density와 E-LqIR의 chain end에 의한 hysteresis loss로 인해 불리한 연비성능을 나타내었다. 하지만 E-LqIR의 분자량이 증가함에 따라서는 가교밀도의 개선과 chain end의 감소로 인해 연비성능이 개선됨을 확인하였다. 결과적으로 E-LqIR의 분자량 향상은 가공조제로써의 역할은 감소하지만 extraction 저항성, 내마모성능, 연비성능의 개선을 나타내었다. Figure 9에 E-LqIR의 분자량에 따른 타이어 물성의 성능 변화를 나타내었다.

Table 3. Vulcanizate structure analysis of silica filled NR compounds with varying molecular weights of E-LqIRs

Unit: 10 ⁻⁵ mol/g	TDAE oil	E-LqIRs		
		3k	14k	22k
Total crosslink density	9.52	8.80	9.29	9.76
Chemical crosslink density	7.85	6.74	7.07	7.16
Filler-rubber interaction	1.67	2.06	2.22	2.60

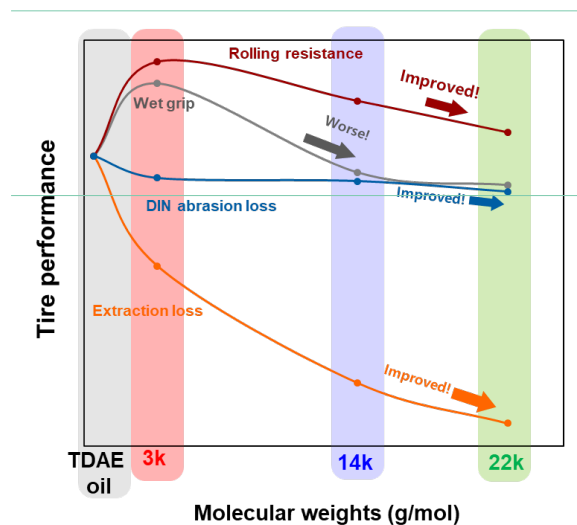


Figure 9. Trend of compound properties by molecular weight of E-LqIRs

6. 결론 및 향후 전망

Silica filled NR 컴파운드에서 NR 및 LqIR의 epoxidation이 컴파운드 가교구조 및 물성에 미치는 영향을 분석하였다.

Silica filled ENR 컴파운드 평가 결과, silica filled NR 컴파운드 보다 우수한 filler-rubber interaction을 통해 내마모성능을 크게 개선할 수 있음을 확인하였다. 또한 binary filler system에서의 실리카 비율에 따른 평가 결과 ENR 컴파운드는 실리카 함량이 증가할수록 내마모성능과 연비성능이 모두 개선되는 것을 확인하였고, 결과적으로 실리카만 처방된 ENR-25컴파운드는 기존의 상용차용 타이어 트레드 컴파운드와 비슷한 수준의 연비성능을 가지면서 개선된 wet grip과 내마모성능을 나타냄을 확인하였다.

E-LqIR을 가공조제로써 처방한 silica filled NR 컴파운드 평가 결과, E-LqIR은 TDAE oil 컴파운드 대비 실리카 분산과 extraction 저항성 증가에 효과적임을 확인하였다. E-LqIR의 epoxide contents 증가는 extraction 저항성과 wet grip 개선에는 효과적이지만 내마모성능과 연비성능에는 불리하게 작용함을 확인하였고, E-LqIR의 분자량 향상은 가공조제로써의 역할은 감소하지만 extraction 저항성, 연비성능, 내마모성능 개선에는 효과적으로 작용함을 확인하였다.

이러한 epoxidation 기술은 연비성능 개선을 위해 NR에 실리카를 적용함에 따라 생기는 문제점을 해결하고 타이어 물성을 개선하는 데에 효과적으로 활용될 수 있을 것이라 예상된다.

7. Reference

- [1] Rodgers, B. "Tire Engineering: An Introduction", CRC Press: Boca Raton, FL, USA (2020).
- [2] Davis, S. & Robert G.B. "Transportation Energy Data Book: Edition 39." No. ORNL/TM-2020/1770. Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN, USA (2021).
- [3] Veiga, V.D., Rossignol, T.M., Crespo, J.D.S. & Carli, L.N. "Tire tread compounds with reduced rolling resistance and improved wet grip" *Journal of Applied Polymer Science* 134, 45334 (2017).
- [4] Sarkawi, S.S., Dierkes, W.K. & Noordermeer, J.W.M. "Natural Rubber-

- Silica Combinations for Low Rolling Resistance Truck Tyre Treads” *Rubber World* 2012 November, 26–31 (2012).
- [5] Sarkawi, S.S., Dierkes, W.K. & Noordermeer, J.W.M. “Morphology of silica-reinforced natural rubber: The effect of silane coupling agent” *Rubber Chemistry and Technology* 88, 359–372 (2015).
- [6] Dierkes, W., Sengloyluan, K., Kaewsakul, W., Noordermeer, J.W.M., Sahakaro, K. & Blume, A. “New Approaches to Increase the Compatibility of Natural Rubber and Silica for Reduction of Rolling Resistance of Truck and Bus Tires” In Proceedings of the ITEC in Focus: Green Tire 2019, Cuyahoga Falls, OH, USA (2019).
- [7] Baker, C.S.L., Gelling, I.R. & Newell, R. “Epoxidized Natural Rubber” *Rubber Chemistry and Technology* 58, 67–85 (1985).
- [8] Perera, M.C.S., Elix, J.A. & Bradbury, J.H. “Furanized rubber studied by NMR spectroscopy” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 26, 637–651 (1988).
- [9] Ng, S.-C. & Gan, L.-H. “Reaction of natural rubber latex with performic acid” *European Polymer Journal* 17, 1073–1077 (1981).
- [10] Nakazono, T. & Matsumoto, A. “Mechanical Properties and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubbers Vulcanized Using Liquid Diene Polymers as the Plasticizer” *Journal of Applied Polymer Science* 118, 2314–2320 (2010).
- [11] Kataoka, T., Zetterlund, P.B. & Yamada, B. “Effects of Storage and Service on Tire Performance: Oil Component Content and Swelling Behavior” *Rubber Chemistry and Technology* 76, 507–516 (2003).
- [12] Kim, D., Ahn, B., Kim, K., Lee, J., Kim, I.J. & Kim, W. “Effects of Molecular Weight of Functionalized Liquid Butadiene Rubber as a Processing Aid on the Properties of SSBR/Silica Compounds” *Polymers* 13, 850 (2021).
- [13] Kim, D., Yeom, G., Joo, H., Ahn, B., Paik, H.-J., Jeon, H. & Kim, W. “Effects of Functional Group Position in Functionalized Liquid Butadiene Rubbers Used as Processing Aids on the Properties of Silica-Filled Rubber Compounds” *Polymers* 13, 2698 (2021).
- [14] Gruendken, M. “Liquid Rubber for Safer and Faster Tires” In Proceedings of the Tire Technology EXPO 2018, Hannover, Germany (2018).

- [15] Ikeda, K. “Bio Liquid Polymer for Winter Tires” In Proceedings of the Tire Technology EXPO 2018, Hannover, Germany (2018).
- [16] Hoon, T. C. “Epoxidized natural rubber (ENR-50) stabilized gold and platinum organosols” MSc, University of Sainsi, Malaysia (2006).
- [17] Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. & Noordermeer, J.W.M. “Optimization of Epoxidation Degree and Silane Coupling Agent Content for Silica-Filled Epoxidized Natural Rubber Tire Tread Compounds” *Advanced Material Research* 844, 243–246 (2013).
- [18] Cataldo, F. “Preparation of Silica-Based Rubber Compounds without the Use of a Silane Coupling Agent through the Use of Epoxidized Natural Rubber” *Macromolecular Materials Engineering* 287, 348–352 (2002).
- [19] Abhitha, K. & Kurian, T. “Epoxidised Natural Rubber—A Substitute for Silane Coupling Agent in Safe Silica-Filled Natural Rubber Formulations” *International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science (IJLTEMAS)* 6, 2278–2540 (2017).
- [20] Sengloyluan, K., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. & Noordermeer, J.W.M. “Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber” *European Polymer Journal* 51, 69–79 (2013).
- [21] Ryu, G., Kim, D., Song, S., Hwang, K., Ahn, B. & Kim, W. “Effect of Epoxide Content on the Vulcanizate Structure of Silica-Filled Epoxidized Natural Rubber (ENR) Compounds” *Polymers* 13, 1862 (2021).
- [22] Ryu, G., Kim, D., Song, S., Lee, H.H., Ha, J.U & Kim, W. “Wear Particulate Matters and Physical Properties of ENR/BR Tread Compounds with Different Ratio of Silica and Carbon Black Binary Filler Systems” *Elastomers and Composites* 56, 1–9 (2021).
- [23] Ryu, G., Kim, D., Song, S., Hwang, K. & Kim, W. “Effect of the Epoxide Contents of Liquid Isoprene Rubber as a Processing Aid on the Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds” *Polymers* 13, 3026 (2021).
- [24] Ryu, G., Kim, D., Song, S., Hwang, K. & Kim, W. “Effect of the Molecular Weight of Epoxidized Liquid Isoprene Rubber as a Processing aid on the Vulcanizate Structure of Silica Filled NR Compounds” *Elastomers and Composites* 56, 1–11 (2021).